PAT-NO:

JP402030588A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02030588 A

TITLE:

STABILIZATION OF RECORDING AND ERASING STATES

PUBN-DATE:

January 31, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ONISHI, TOSHIICHI YOSHINAGA, KAZUO KURABAYASHI, YUTAKA ISAKA, KAZUO KANEKO, SHUZO EGUCHI, GAKUO

organo Ca

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

CANON INC N/A

APPL-NO:

JP63179263

APPL-DATE: July 20, 1988

INT-CL (IPC): B41M005/26 , G11B007/00 , G11B007/24

US-CL-CURRENT: 427/554

## ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent erroneous recording and erroneous erasing and besides, to obtain excellent durability against repetitive recording and erasing by a method wherein recording information is fixed by fading light absorbing pigment.

CONSTITUTION: An Al reflecting film 8 is established on a glass substrate 9. A polymer liquid crystal and a light absorbing pigment expressed by a structural formula II are applied thereon and are heated and dried to prepare an optical recording medium 3. Then, ultraviolet laser beam is repetitively irradiated onto a specific area of a recording layer 2 with a laser 16, and the light absorbing pigment in this area is faded. Though light reflectance is increased by decrease of light absorbing intensity in this area after fading, since it is not varied exceeding a level of a photodiode identifying a recording state and an erasing state, information can be reproduced. Further, though recording light or erasing light is

applied to a light fading area, light dispersion intensity of polymer <a href="liquid crystal">liquid crystal</a> in the recording layer is varied, and recording or erasing can not be performed. Furthermore, though recording and erasing are repetitively performed in an unfixed recording layer area, a reproductive contrast ratio is not varied.

COPYRIGHT: (C) 1990, JPO&Japio

19日本国特許庁(JP)

(1) 特許出願公開

#### ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-30588

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

個公開 平成2年(1990)1月31日

B 41 M G 11 B

7/00 7/24

7520-5D 8120-5D F Α

7265 - 2H

B 41 M 5/26 W

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全 10 頁)

60発明の名称

記録及び消去状態の固定化方法

願 昭63-179263 ②特

29出 願 昭63(1988)7月20日

@発 明 者 西 敏 大 個発 明 者 吉 永 和 夫 個発 明 者 倉 林 鲁 井 明 者 阪 和 夫 個発 子 修 ⑫発 明 者 金 個発 明 者 江 岳 夫 勿出 願 人 キャノン株式会社 四代 理 人 弁理士 渡辺 徳廣

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

#### 1. 発明の名称

記録及び消去状態の固定化方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 光透過率又は光反射率が可逆的に変化し、 その光学特性の保持が可能である材料と光吸収色 素とを含有する配録層を有する書き換え型光配録 媒体上の記録及び消去状態を固定化する方法にお いて、光吸収色素を退色させることにより記録層 の光学特性を固定化することを特徴とする記録及 び消去状態の固定化方法。
- (2) 光透過率又は光反射率の可逆的な変化が光 散乱強度の可逆的変化である請求項1記載の固定 化方法。
- (3) 光透過率又は光反射率が可逆的に変化し、 その光学特性の保持が可能である材料が高分子材 料を含有している請求項1記載の固定化方法。
- (4)前記高分子材料が相分離ポリマー又は高分 子液晶である請求項3記載の固定化方法。

1

- (5) むき換え型光記録媒体の記録、再生、消去 が記録層にレーザー光の再生光を照射する工程を 有し、験再生光は配録光および消去光のいずれと も被長が異なり、しかも再生光被長における光吸 収色素の吸収強度が記録光波長および消去光波長 での光吸収色素の吸収強度より小さい請求項1記 載の固定化方法。
- (6) 光吸収色素の退色が記録層に退色光を照射 することによって行われる請求項1記載の固定化 方法.
- (7)退色光が配録光、再生光、消去光のいずれ とも異なる波長成分を有する請求項6記載の固定 化方法。
- (8)退色光が紫外放長域の光を含む請求項6記 厳の固定化方法。
- (19) 退色光がレーザー光である請求項 6 記載の 固定化方法。
- (10) 退色光が非線形光学要子により得られる 高次高調被である請求項6記載の固定化方法。
- 3. 発明の詳細な説明

2

<del>---</del>755---

### [産業上の利用分野]

本発明は、書き換え型光記録媒体の特定領域の 記録情報の固定化方法に関するものである。

### [従来の技術]

従来、書き換え型光記録媒体は、TeOx等の相変化、光磁気など、無機材料を記録層とした光記録媒体やフォトクロミック材料、液晶、相分離ポリマーなどの有機材料を記録層とした光記録媒体が知られている。

これらの書き換え型光配録媒体は記録の消去が 可能である反面、誤記録、誤消去の可能性も残さ れているため、記録情報の保護という点では問題 があった。

また、記録情報が、例えば記録暦上の数個のピット列である際には、記録することにより得られた(以下「記録状態」と記す)ピット、及び記録されないまま又は消去された(以下「消去状態」と記す)ピットの両方の状態に対して保護が必要となってきている。

そこで、特にTeOxや液晶などを用いた記録層の

3

は架橋する固定化方法では、記録層中にこのような化学反応を起こさせるための化合物を新たに添加しなければならず、このような添加物が光記録媒体の繰り返し耐久性、あるいは記録、消去特性の悪化の原因になる。

本発明は、この様な従来技術の欠点を改善する
ためになされたものであり、光の透過率ある以色 光の反射率が可逆的に変化する材料と光吸 化色 名 収 住 に を 合 有する 記録層を 有する 光記録媒体に る 光記録 及び 消去の繰り返し耐久性が優れる 上に、光吸収色素を選択的、局所的に退色されることにより記録情報の誤記録、 誤 消去を防止することを目的とするものである。

#### [課題を解決するための手段]

即ち、本発明は、光透過率又は光反射率が可逆的に変化し、その光学特性の保持が可能である材料と光吸収色素とを合有する配録層を有する書き 技え型光記録媒体上の記録及び消去状態を固定化 する方法において、光吸収色素を退色させること 光の透過率や反射率を可逆的に変化させることによって情報の記録と消去を行うような書き換え型 光記録媒体において、記録、再生あるは消去手段 によって記録層の光学特性が変化しないような記録領域を形成する方法が提案されている。

この方法としては、例えば、

① 記録層上にピットあるいはホールなどの形状変化を与える方法、

②記録層が有機材料を含有している際、記録層を 重合あるいは架橋し、構造固定する方法、 等がある。

### [ 発明が解決しようとする誤題]

しかしながら、上記の従来の記録情報の固定化 方法には、以下のような欠点があった。

まず、①のような記録層の形状変化を用いた固定化方法では、記録情報の検出に記録層の光透過率あるいは光反射率を使用しているために、記録状態あるいは非記録状態のどちらか一方の状態のみしか固定化できないという欠点があった。

また②のような記録層の特定領域を重合あるい

4

により記録層の光学特性を固定化することを特徴 とする記録及び消去状態の固定化方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、光の透過率あるいは光の反射 率が可逆的に変化し、その光学特性の保持が可能 な材料(以下、記録材料と記す)には、TeOx等の 結晶 - 非晶質の相変化をする無機材料や液晶、相 分離ポリマー等が挙げられる。

これらの記録材料のうち、本発明では、高分子 被晶や相分離ポリマーなどの高分子材料を用いる。 ことが好ましい。

高分子材料は、TeOx系等の相変化する無機材料、低分子液晶等の有機化合物に比べ、記録層の膜を容易に作ることが可能で、しかも酸化、光学に対する安定性に優れるため、環境安定性や配録再生に対する耐久に優れた光記録媒体を安した作ることができる。また、高分子材料は光安収色素等の添加剤との相溶性が良好で、高分子材料に発収を表現である。また、高分子材料は光明収色素等の添加剤との相溶性が良好で、高分子材料は水の光記録媒体を作ることができる。

和分離ポリマーや高分子液晶は、加熱後の急冷や涂冷の差によって、あるいは加熱後に電界や磁界を印加するかしないかの差により、光反射率や光透過率を可逆的に変化させることができ、しかもそれが一定温度下で保持できるという特性があるため、書き換え型光配録媒体の記録層として用いることができる。

相分離ポリマーとは、例えば2種類以上れの無定形ポリマーを混合した系が難状態とでもれたにでもとれるになる特定のポリスでも組織では、ある分離といるでは、ある分離して、が分離して、が分離が、の光の配折率が異なれば微小の傾状態の界の光が、相分を、大変を表しない。と、例えば、光反射率や光透過率を検出することで識別できる。

また、温度による相容-相分離の変化パター

7

一方、高分子液晶は、サーモトロピック液晶であり、中間相としてネマチック、スメクチック、コレステリックのタイプが使用できる。高分子サーモトロピック液晶は、薄膜状態が得られるのみならず、低分子液晶に比べ記録状態の保持が容易であるという利点を有する。

例えば、本発明において利用できる高分子サーモトロピック液晶 (以下、単に高分子液晶と記す)は、次の2つに分類される。

- ①メソーゲン基、 あるいは比較的開直で長い原子 団が屈曲性鎖で結ばれたもの。
- ② 側鎖にメソーゲン基、あるいは比較的剛直で長 い原子団を有するもの。

これらの高分子液晶は異なる数種の高分子液晶 と混合して用いることが可能である。また高分子 液晶と低分子液晶との混合物、高分子液晶と高分 子との混合物として用いることも可能である。

以下に高分子液晶の具体例を示すがこれらに限 定されるものではない。 ンによって、これらの相分離ポリマーにはLCST (Lower Critical Solution Temperature) 型とUCST(Upper Critical Solution Temperature) 型に区別され、前者は高温側で相分離状態を示し、仮温側では相溶状態を示し、後者はその逆である。UCST型には、例えばポリスチレンーポリインある。UCST型には、例えばポリスチレンーポリインがリプロピレンオキシドーポリブタジエン系等がよいでいた。LCST型には、ポリ塩化ビニルーポリメタクリル酸ーn-ヘキシル系、スチレンアクリル系がタクリル酸ーn-ヘキシル系、スチレンアクリル酸メチル系などのリル共重合体ーポリメタクリル酸メチル系などが挙げられるが、これらに限定されるものではない

また、これらの相分離ポリマーは加熱後徐冷することにより、高温側での相溶あるいは相分離の状態を低温側の状態に変化できる上に、加熱後急冷することにより、高温側での状態を冷却後も保持できるという特徴があるため、書き換え型を含め光記録媒体に応用できる。

8

(10)
$$-(-CH_2-C_1) - (-CH_2) - (-CH$$

1 1

が多数のドメイン (分域) から成るポリドメイン 状態に保持しておく。次に、 等方相を示す温度以 上に高分子被晶を加熱後、 ガラス転移点以下に急 冷し高分子被晶を等方相の状態に保持することに より、記録が行われる。

(2) の記録モードは、まず高分子液晶を電界等を用い液晶相が単一のドメインから成るモノドメイン状態に保持しておく。次に、ガラス転移点以上に高分子液晶を加熱後冷却することにより、液晶相をポリドメイン状態に保持することで配録が行われる。

これら(1)、(2) のいずれの記録モードでも、記録状態を加熱後の徐冷か加熱と電界印加の組合せにより、初期の状態に戻すことが可能であるため、書き換え可能な光記録媒体として用いることができる。従って、光非散乱 - 光散乱の各状態を逆転させて記録モードとすることも可能になる

本発明においては、記録材料中に酸化防止剤や 造核剤等の添加剤を添加じて用いてもよい。

-但し、上記式中 n は 2 ~ 12までの整数、 m は 2 ~ 100 までの整数を表わす。

これらの高分子液晶はガラス転移点以下の温度 でその構造状態を保持できる特徴があるため、例 えば、次のような記録モードが可能である。

(1) の記録モードは、まず高分子液晶を液晶相

1 2

本発明において記録層中には光吸収色素が添加されている。光吸収色素は配録光及び消去光と取収色素が光を吸収色素が光を吸収を変化させる。これは、光吸収色素が吸収を変化させる。これは、光吸収色素が吸収を光エネルギーを熱に転換し、その結果配録層がありに加熱されるために起こる場合が最もいる。まず、変量構成の簡素化のためには好ましい手法である。

-13

えば、オゾン等による化学的な作用を利用することが可能である。

本発明において、記録光、再生光および消去光 としては、そのコヒーレント性、単色性、直進性 等を考えると、レーザー光が好ましい。

さらに、光額のコンパクト性、経済性などから 半導体レーザーが好ましい。半導体レーザーの発 振波長は、赤〜近赤外域であり、例えば、近赤外 波長域に吸収を有する光吸収色素には、以下のも のが挙げられる。

$$D - 1$$

1 5

D - 2

D - 3

$$\begin{pmatrix}
(C_2H_8)_2N & N(C_2H_5)_2 \\
(C_2H_5)_2N & C_2O_4e
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
C_2H_6 & N(C_2H_5)_2 \\
C_2O_4e
\end{pmatrix}$$

D - 4

1 6

(注) 但し、n は正の整数、またR は芳香族ジアミン残基、A は芳香族テトラカルボン酸残器を表わし、a および b はそれぞれ独立に 0 または 1 ~50の整数で、かつ a + b は 1 ~100 の整数であ

なお、He-Ne レーザー光、Arイオンレーザー光等を用いれば、それぞれの波長に吸収を有する光吸収色素を用いることができる。特に、高分子被晶中に添加する場合は相溶性の点で二色性色素を用いるのが好ましい。ただし、本発明では、光吸収色素の退色性を考慮するとD-4のようなシアニン系色素が好ましい。

一方、本発明において、これらの光吸収色素を退色させる方法としては、記録光あるいは消去光よりも短波長である、すなわち量子エネルギーの高い光を照射する方法が挙げられ、主に紫外光照射によって行われる。紫外光は、記録や消去光等と同様にレーザー光であることが好ましく、紫外領域に発振波長を有するレーザー光でも良いし、

17

D - 5

非級形光学素子によって長被長城に発掘被長を有するレーザー光を高次高調被に変換して得られる 光でも良い。

ここで、 光吸収色素を退色させるために照射される光は、 光照射によって、 記録材料の光学特性が変化しないように、 その強度や繰り返し照射周期等の 資正化が必要となる。

記録情報の再生のためには、記録材料の光学特性が変化しないとうに数弱な光を照射し、記録局の光透過率あるいは光反射率を検出することでが好ましい。再生光を見が配録光あるしたが好ましい。再生光被長が配録光あるしたが好ましい。再生光被長が配録光のには、光退色では、光退色では、光退色では、光退色では、光退色では、光退色では、光退色が減少する光量も変化する光量していた光退色前後で変化しないように設定する必要がある

再生光に記録光あるいは稍去光と異なる被長の 光を用いる際には、再生光被長での光吸収色素の 吸収強度が、記録光あるいは消去光被長での吸収

19

金を含有する記録層である。

光散乱状態が可逆的に変化し、かつその状態が保持できる高分子材料と光色吸収性色素を含有する高分子組成物を基板上に塗工する。次に、配録層全面を加熱後徐冷して光散乱状態で固定する。このようにして得られた光記鍉媒体を第2図に示す構成の装置で記録、再生、消去を行う。

第 2 図において、 3 は光記録媒体、 4 はレーザー光額、 5 , 5 a はレンズ、15はハーフミラー、 6 は再生光検出装置である。

レーザー光数4からの記録用レーザーバルス光を光記録媒体3に照射し、記録層を加熱後急冷することにより光散乱強度を減少させる。次に、レーザー光数4からのレーザー光の出力を低くして光記録媒体3に照射し、記録層の光散乱強度の差を透過光量で検出することにより記録の再生を行う。

また、 レーザー光額 4 からの レーザー光のスポット 径を大きくして、 光記録媒体に照射することで記録層を加熱後徐冷し、 再度、 光散乱強度を

強度より小さい方が好ましく、再生光波長での吸収がほとんどないことがさらに好ましい。このような場合は、退色によって再生光の検出光量レベルは影響されにくい。

また、散乱強度の差を再生光で検出する場合は、記録光あるいは消去光より短波長側の光を再生光として用いることがコントラスト向上のためには好ましい。

また、本発明では、光吸収性色素の退色によって各ビットの記録状態及び消去状態のいずれの別意であるため、情報の記録せから関連であるため、情報の記合せから成っていてもよい)の固定化のみならず、情報が記録されていない、あるいは消去された領域の固定化も行なうことができる。これらの固定化は、記録層上の特定領域あるいは全領域について行なうことができる。

次に、本発明の記録再生方法の一例を示す。

光記録媒体の素子構成を第1図に示す。第1図 において、1は基板、2は高分子材料と光吸収色

2 0

増大されることで記録の消去を行う。

次に、この消去した領域以外の記録層上の特定 領域にレーザー光額4aからの紫外光を照射する ことにより、光吸収色素を退色させる。

光退色された領域で同様に再生を行ったところ、光退色前後で再生情報に変化はなく、また記録光あるいは稍去光を照射しても、この領域の光学特性は変化せず、情報の固定化を行うことができる。

#### [実施例]

### 字版例 1

第3回に示す構成の光記録媒体(以下、光カードと記す)を作製した。

まず、ウォレットサイズでプレグルーブを有する 1 ■■厚のガラス基板 9 上に A ℓ 反射膜 8 を設け、その上に下記の構造式 (I)で表わされる高分子 液晶 100 重量部と、

$$C H = C H$$

$$C_2 H_5$$

$$C_2 H_5$$

$$C_3 H_5$$

とをジクロロエタン 500 重量部に溶解させた溶液をスピンコート法によって塗工した。 110 ℃で加熱乾燥し、そのまま室温まで徐冷することにより、配録層 2 中の高分子液晶をネマチック相のポリドメイン状態(光散乱状態)で保持した。

(II)

以上のようにして得られた光カードの構成図を 第3図に示す。

次に、この光カードの記録、再生、消去並びに 固定された記録領域の形成を第4図に示す装置で 行った。

2 3

スト比は1.2 であった。

ただし、再生コントラスト比 =  $\frac{I - I_o}{I_o}$ 

I 。: 非記録部 (光散乱強度大) の反射光強度 I : 記録部 (光散乱強度小) の反射光強度 である。

このようにして得られた光カード上の記録は以下の方法で消去することができる。

半導体レーザー光の出力を15mWとして記録層上に約1.3 μm のスポット径で記録部に照射した。この時、記録部の高分子液晶は等方相を示す温度域まで加熱された後徐冷されるため、ネマチック相のポリドメイン状態で保持され、光散乱強度が増大し、消去を行うことができた。

次に、この消去された領域を除いた光カードの 記録層上の特定領域の光吸収色素を以下の手法で 退色させ、記録情報の固定化を行った。

レーザー光源には A max 830 nmの半導体レーザー10を用いる。半導体レーザー10からのレーザー光は1/4 波長板13を通り、レンズ 5 によって 集光され、適当なスポット径で光カードの記録層 に照射される。

A 2 反射膜からの反射光は、再度レンズ 5 及び 1/4 被長板13を過過し、偏光ビームスプリッター 11で入射光と分離され、フォトダイオード12で検 出される。

光カードに書き換え可能な記録を形成するためには、半導体レーザー光の出力を 8 mmとして、記録 層上に約 1 μm のスポット径で照射した。この時、記録 層中の高分子液晶は等方相を示す温度或まで加熱された後急冷されるため、等方相状態で保持され光の散乱強度が減少し、記録を行うことができた。

光カード上の記録の再生は、半導体レーザーの出力を0.2 mgにして照射を行ない、記録層の光散乱強度に対応したA2反射膜からの反射光強度をフォトダイオード12で検出して行い、再生コントラ

2 4

の領域の光吸収色素を退色させた。この時、記録度は、実質的に加熱されず記録材料の光散乱吸収 度の減少で光反射率は増加したが、第7個に示す ように、記録状態と稍去状態を識別するフォトグ イオードのレベルを起えて変化することはないた め、情報の再生を行うことができた。再生コント ラスト比は、0.9 であった。

また、光退色を行った領域に対し、前述の記録光あるいは消去光を照射しても、記録層中の高分子液晶の光散乱強度は変化せず、記録あるいは消去することができなかった。

さらに、固定化されていない記録層領域では、 10<sup>3</sup> 回繰り返し記録、消去を行ってもその再生コントラスト比に変化はなかった。

## 実施例 2

実施例1と同様な構成の光カードを用い、第4 図の装置に再生用のHe-Ne レーザー17を新たに加えた装置(第5図)によって、記録、再生、消去および記録情報の固定化を行った。

25

再生コントラスト比は光退色前後でほとんど差 がなく、1.1 であり、光退色によって固定化され た領域に配録および消去手法を行ってもその光学 特性は変化しなかった。また、固定化されていな い記録層領域では、10°回繰り返し記録、消去を 行ってもその再生コントラスト比に変化はなかっ

#### 実施例3

実施例1と同様な構成の光カードを用い、また 第6図に示すように、 YAGレーザー18 (Д max 1064nm) の基本波を KDPから成る非線形光学雲子 19によって第3高調被(A max ~355n,m 、出力 0.2mm ) に変換し、得られた第3高調波を実施例 1と同様に光カード上に照射することによって、 記録層中の光吸収色素を退色させ、記録情報の固 定化を行った。

記録、再生、消去は実施例1と同様に行ったと ころ、再生コントラスト比は光退色前で1.2、光 退色後で0.9 であり、光退色によって固定化され た領域に記録および消去の手法を行ってもその光

2 7

再生、消去及び記録情報の固定化に用いられる装 置を示す構成図、第6図は実施例3の記録、再 生、消去及び記録情報の固定化に用いられる装置 を示す構成図および第7図は各実施例で光吸収色 素の退色前後の記録状態および消去状態と輸出光 量との関係を示すグラフである。

1 … 基板

2 … 記 最 層

3 … 光記盤媒体

4… レーザー光瀬

5 . 5 a … レンズ

6 … 光検出装置

7 ··· XY ステージ

8 ··· A Ø 反射膜

9 … ガラス基板

10… 半導体レーザー

11--- 偏光ピームスプリッタ

12…フォトダイオード

11… 1/4 被長板 14… フィルター

15… ハーフミラー

16… He-Cd レーザー

17… He-Ne レーザー 18… YAG レーザー

19··· KDP 非線形光学素子

20…フィルター

21a,21b ··· 光退色前の記録稍去状態の検出光量

22s,22b ··· 光退色後の記録 稍去状態の検出光量

学特性は変化しなかった。

また、固定化されていない記録層領域では103 回繰り返し配録稍去を行っても、その再生コント ラスト比に変化はなかった。

#### [発明の効果]

本発明は光透過率又は光反射率が可逆的に変化 し、その光学特性の保持が可能である材料と光吸 収色素とを含有する記録層を有する書き換え測光 記録媒体において、光吸収色素を退色せしめて、 記録情報の固定化を行うことにより、認記録、誤 消去を防止するとともに、記録、消去の繰り返し 耐久性にも優れた効果が得られる。

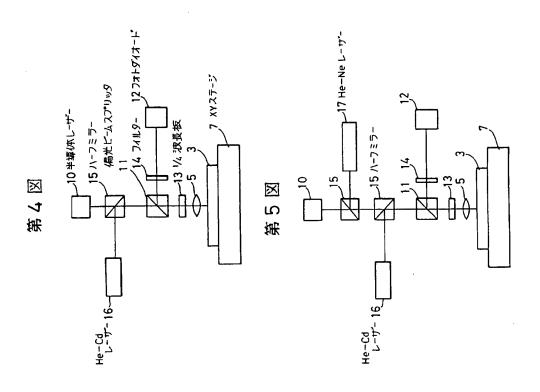
#### 4. 図面の簡単な説明

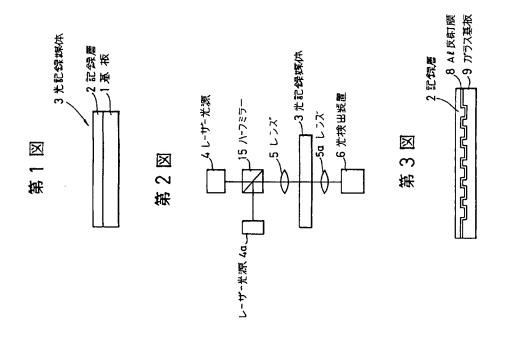
第1図は木発明に用いられる光配軽媒体の一例 を示す構成図、第2図は本発明に係る記録、再 生、消去及び記録情報の固定化に用いられる装置 の一例を示す構成図、第3図は実施例1,2,3 の光記録媒体の構成図、第4図は実施例1の記 録、再生、消去及び記録情報の固定化に用いられ る装置を示す構成図、第5図は実施例2の記録、

28

キャノン株式会社 出願人

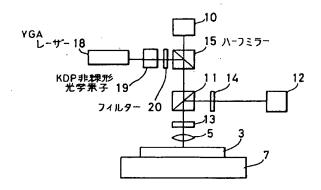
代理人 辺





—763**—** 

# 第6図



## 第7図

